

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 73.663

N° 1.500.200

Classification internationale :

C 08 g

Polyuréthanes ayant des dimensions stables.

Société dite : UNION CARBIDE CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 19 août 1966, à 16^h 23^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 25 septembre 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 44 du 3 novembre 1967.)

(2 demandes déposées en République Fédérale d'Allemagne au nom de M. Diethelm BITZER : brevet le 20 août 1965, sous le n° B 83.363; amendement le 2 septembre 1965.)

La stabilité dimensionnelle des matières plastiques de polyuréthanes préparées à partir de polyisocyanates, en particulier à partir de diisocyanates et de composés à poids moléculaire supérieur contenant des groupes hydroxyle, facultativement avec addition d'eau, de glycols, d'amines et de certains sels métalliques comme catalyseurs, a une grande importance pour l'utilisation industrielle de ces matières plastiques.

La stabilité dimensionnelle des mousses rigides est d'une importance capitale par exemple pour l'application de ces matières plastiques comme matières isolantes ou comme noyaux dans des matières composites. Des mousses rigides de polyuréthanes sont particulièrement intéressantes comme remplissage de cavités et sont susceptibles d'une large gamme d'applications dans l'industrie de la construction, dans la construction navale et la construction aéronautique et comme matières isolantes pour remplir les interstices dans les chambres de refroidissement. Dans tous les domaines d'application, les propriétés de remplissage d'une cavité dépendent, dans une large mesure, de la stabilité dimensionnelle de la mousse, c'est-à-dire que le remplissage de la cavité ne doit ni gonfler ni se contracter sous l'influence de la chaleur et/ou de l'humidité.

Cependant, malgré l'importance commerciale des mousses ayant des dimensions stables, aucun moyen donnant entière satisfaction pour effectuer une telle stabilisation, n'a été trouvé avant la présente invention. Les substances de stabilisation utilisées jusqu'ici n'ont pas réduit d'une façon importante le degré de dilatation (ou de contraction) que présentent les mousses lorsqu'elles sont soumises aux températures relativement extrêmes nécessaires pour certaines applications, ou n'ont pas empêché l'affaiblissement de toute la structure de la mousse lorsqu'elle est exposée à des conditions humides,

et fréquemment n'ont pas été entièrement compatibles avec les ingrédients nécessaires pour préparer la mousse elle-même.

On a découvert maintenant que la stabilité des dimensions et de la structure des mousses de polyuréthanes est améliorée, d'une façon remarquable, par l'utilisation d'un savon métallique d'un acide hydroxycarboxylique. On peut ajouter un tel savon au polyol utilisé comme matière de départ pour préparer la mousse ou à un prépolymère contenant des groupes -NCO libres, lorsqu'on utilise la technique bien connue d'application d'un prépolymère.

Le composant métallique du savon métallique peut être l'aluminium, le plomb, le baryum, le strontium, le calcium, le magnésium, le titane, le manganèse, le fer, le chrome, le zinc, le cobalt, le nickel, le cuivre, le cadmium, le zirconium, ou le bismuth. En raison de la stabilisation efficace exercée par les savons qui les contiennent, on préfère l'aluminium, le baryum, le strontium, le calcium, le magnésium, le zinc, le zirconium, et le bismuth. Ceux qu'on préfère le plus dans ce groupe, sont l'aluminium, le calcium et le magnésium, du fait qu'ils ne présentent aucun risque physiologique et sont remarquablement efficaces sous la forme de leurs savons. On a trouvé que des savons de calcium provoquent des réductions, particulièrement importantes, du degré de dilatation ou de contraction des mousses dans lesquelles ils ont été incorporés, même lorsque les mousses sont exposées à des conditions extrêmes de chaleur et d'humidité, par exemple lorsque la mousse est plongée dans l'eau bouillante pendant plusieurs heures.

Les acides hydroxycarboxyliques utilisés pour préparer lesdits savons métalliques sont des acides aliphatiques à chaîne droite ou ramifiée, saturés ou non saturés. Les acides préférés sont les acides saturés et, parmi ceux-ci, les acides gras supérieurs

contenant au moins environ 10 atomes de carbone et jusqu'à 30 ou plus, sont habituellement les plus efficaces. Bien que les acides puissent contenir en plus du ou des groupes hydroxyle nécessaires, d'autres substituants comme des radicaux halogène, alcoxy, amine, amido ou mercapto, il s'est avéré que ces substituants, comme une non saturation dans la chaîne carbonée de l'acide, peuvent réduire l'efficacité des savons métalliques. L'acide doit contenir au moins un groupe hydroxyle; dans les acides gras ne contenant qu'environ 10 atomes de carbone, l'introduction de plus d'un groupe hydroxyle diminue ou élimine l'efficacité de stabilisation tandis que les acides ayant une plus forte teneur en atome de carbone, par exemple ceux contenant au moins 18 atomes de carbone, peuvent contenir deux ou trois groupes hydroxyle et rester efficaces ou être plus efficaces. Dans les acides de C_{18} , par exemple l'acide stéarique, un seul substituant hydroxyle est encore préférable. Comme exemples des acides hydroxycarboxyliques appropriés, on peut citer les acides trihydroxypalmitique, hydroxystéarique, dihydroxystéarique, tartrique, 2,3-dihydroxypropionique, malique, citrique, ricinoléique (acide 12 hydroxyoctadécanoïque), glycolique, nitrohydroxystéarique, etc. On peut trouver une compilation des acides hydroxycarboxyliques convenant pour le procédé suivant l'invention dans l'ouvrage de F. Klage «Lehrbuch der organischen Chemie», Berlin, publié par Walter de Gruyter, volume I, partie 1, pages 472 à 488 (1952). La position du radical hydroxy par rapport à la fonction carboxyle ne s'est pas avérée être d'une importante primordiale.

En plus des acides hydroxycarboxyliques décrits plus haut, les acides polyhydroxycarboxyliques, par exemple ceux préparés en faisant réagir un oxyde d'alkylène, comme l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène, l'épichlorhydrine, ou l'oxyde de styrène avec un acide hydroxycarboxylique aliphatique forment également des savons métalliques ayant une action stabilisatrice efficace. On peut ajouter l'oxyde d'alkylène à un acide hydroxycarboxylique aliphatique libre pour obtenir un acide polyhydroxycarboxylique que l'on fait réagir ensuite avec le métal pour obtenir des stabilisants efficaces; ou bien on ajoute l'oxyde d'alkylène à un sel métallique d'un acide hydroxycarboxylique pour obtenir un composé stabilisant analogue.

On peut également produire les acides polyhydroxycarboxyliques en faisant réagir un composé polyhydroxylé disponible dans le commerce, soit directement, soit indirectement, par exemple par l'intermédiaire du chlorure cyanurique, avec les acides hydroxycarboxyliques sus-mentionnés ou leurs savons métalliques. Par exemple, on peut faire réagir un acide hydroxycarboxylique avec le chlorure cyanurique ou la chloropyrimidine ou des com-

posants réactifs classiques analogues et un polyol, par exemple un triol, pour former un acide polyhydroxycarboxylique que l'on fait réagir ensuite avec le métal pour obtenir un savon stabilisant. Selon une variante, on peut faire réagir d'une façon analogue un savon métallique d'un acide hydroxycarboxylique par exemple avec le chlorure cyanurique, et un polyol pour obtenir le savon stabilisant (voir exemple III, ci-dessous). Des composants réactifs appropriés sont décrits dans «*Angew. Chemie*, 76, (1964) pages 423-431 par Kleb et ses collaborateurs.

Suivant un autre aspect de la présente invention, le savon métallique a la forme de diacylates d'aluminium monobasiques, $Al(OH)(RCOO)_2$, (préparés suivant le brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° DAS 1.158.955) ou de monoacylates d'aluminium dibasiques, $Al(OH)_2(RCOO)$, (préparés suivant le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.948.743). D'autres métaux, par exemple le plomb, le bismuth et le fer, qui sont capables de former des sels basiques, sont également utiles mais sont moins préférés, sous la forme de leurs mono- ou di-acylates, pour une stabilisation de dimensions.

Aux fins de la présente invention, ces matières entrent dans le cadre de l'expression «savon métallique d'un acide hydroxycarboxylique» en ce sens qu'ils comprennent un métal, un ou plusieurs groupes hydroxyle et un ou plusieurs groupes carboxyle.

Toutefois, en général, cette dernière classe de matière n'est pas aussi efficace que par exemple les savons métalliques de l'acide hydroxy-palmitique (C_{16}), de l'acide hydroxystéarique (C_{18}), ou de l'acide hydroxycérotique (C_{26}) qui sont les acides préférés. Des savons métalliques particulièrement efficaces sont l'hydroxystéarate de calcium ou de magnésium; la demanderesse a trouvé que le savon de calcium est la matière la plus efficace parmi celles envisagées dans la présente demande.

La quantité du savon métallique stabilisant ajoutée (par exemple par simple mélange) au polyol ou prépolymère peut être comprises entre 0,05 et 5 % environ en poids, par rapport au polyol, dans le cas des hydroxycarboxylates métalliques, et peut s'élever jusqu'à 30 % en poids dans le cas des polyhydroxycarboxylates métalliques. La limite supérieure est très critique dans le cas des hydroxycarboxylates métalliques en ce sens que des quantités excessives, par exemple 15 % d'hydroxystéarate de calcium, par exemple, détruisent la mousse; la quantité optimum du savon métallique est souvent comprise entre 0,5 et 1,0 % en poids, par rapport au polyol.

On peut mettre en œuvre la production des mousses de polyuréthanes dites rigides en utilisant les savons métalliques suivant l'un quelconque

des procédés de fabrication connus; par exemple le moussage continu en bloc en utilisant des ajutages de pulvérisation connus, la production d'objets conformés, le moussage sur place, des procédés de moulage par injection, de mélanges manuels ou mécaniques pour provoquer un moussage.

Les polyuréthanes préparés par polymérisation par addition peuvent être des mousses de polyesters ou de polyéther; dans les deux cas, l'addition des savons métalliques de l'invention aboutit à une augmentation de la stabilité dimensionnelle de la mousse. L'addition des savons métalliques n'a pas d'effet nuisible sur les autres additifs classiques utilisés pour préparer les polyuréthanes, comme des agents émulsionnants, des catalyseurs, des pigments, ou des agents ignifuges (par exemple le phosphate de trichloroéthyle).

L'utilisation desdits savons métalliques comme additifs de stabilisation des dimensions est avantageuse également dans d'autres matières plastiques préparées suivant le processus de production des polyuréthanes; des mousses flexibles, rigides et semi-rigides sont rendues hydrophobes d'une façon marquée par cet additif, c'est-à-dire que leur tendance à absorber l'eau est réduite. Des mousses préparées en utilisant des savons métalliques comme additifs, présentent une augmentation de leur capacité de support de charge de 25 % environ; en outre les mousses sont fabriquées plus facilement et on obtient un produit d'une qualité plus uniforme.

Pour préparer des produits élastomères de polymérisation par addition, c'est-à-dire les polyuréthanes élastomères, l'addition des savons métalliques provoque une augmentation avantageuse de la rigidité de la matière. La résistance chimique des polyuréthanes élastomères à l'eau chaude, aux alcalis et aux amines est accrue par l'addition des savons métalliques, en particulier par les savons métalliques de l'acide hydroxystéarique, par exemple l'hydroxystéarate de calcium.

Exemple 1. — On prépare une mousse rigide en utilisant la formule de mélange suivante :

64 parties d'un « Hexol » (produit d'addition de l'oxyde de propylène et du sorbitol) ayant un indice d'hydroxyle de 450;

16 parties d'un polyglycol polyfonctionnel;

20 parties de « Quadrol »;

2 parties d'un additif aux silicones;

2 parties de tétraméthylguanidine;

2 parties de 1,4 - diazabicyclo(2,2,2) - octane (« Dabco »);

0,3 partie de diacétate de dibutyl-étain;

132 parties de polyméthylène-poly(isocyanate de phényle);

1 partie d'hydroxystéarate de calcium.

On ajoute la partie d'hydroxystéarate de calcium

au mélange des polyols indiqué plus haut (« Hexol », polyglycol polyfonctionnel et « Quadrol ») et on chauffe le mélange ainsi obtenu jusqu'à 70 °C, en agitant, on le refroidit ensuite et on obtient une mousse rigide à partir de ce mélange avec les autres ingrédients indiqués plus haut suivant le processus à un stade.

On compare la mousse ci-dessus avec une mousse rigide préparée sans addition d'hydroxystéarate de calcium en emmagasinant les deux mousses dans une étuve de séchage à une température de 120 °C pendant 24 heures. La mousse rigide suivant l'invention présente une augmentation de volume de 0,5 %, tandis que la mousse classique présente une augmentation de volume de 4 à 5 %, et dans certains cas, jusqu'à 10 %.

La cohérence de la structure et la stabilité dimensionnelle des mousses respectives ont été également examinées en plongeant des échantillons dans l'eau bouillante pendant deux heures. La mousse classique est déformée, devient fragile et ridée, tandis que la mousse contenant de l'hydroxystéarate de calcium reste inchangée.

On répète l'expérience ci-dessus en utilisant de l'hydroxystéarate de baryum à la place du savon de calcium et on obtient des résultats analogues (l'augmentation volumétrique de la mousse traitée est de 0,8 % au bout d'un jour dans l'étuve de séchage).

Exemple 2. On prépare une mousse rigide en ajoutant du mono-ricinoléate d'aluminium dibasique (dérivant de l'huile de ricin) de la façon suivante :

a. On prépare un prépolymère présentant une teneur en groupes NCO libres de 29,3 % en mélangeant 100 parties d'un polyol (« Hexol » ayant un indice d'hydroxyle de 490), en agitant, avec 364 parties de diisocyanate de toluène qui a été chauffé jusqu'à 70 °C. On agite le mélange ainsi obtenu à cette température pendant une heure dans une atmosphère d'azote et on ajoute 5 parties de mono-ricinoléate d'aluminium au mélange à la fin de la réaction;

b. On fait mousser 21 parties du mélange du copolymère obtenu au cours du stade (a) avec un mélange comprenant :

16 parties de polyol (« Hexol » ayant un indice d'hydroxyle de 485);

7 parties de trichlorofluorométhane;

0,2 partie d'un additif aux silicones;

0,336 partie de tétraméthylbutanediamine.

On compare la mousse rigide ainsi obtenue avec une mousse rigide classique préparée de la même façon mais sans utiliser de mono-ricinoléate d'aluminium en emmagasinant des échantillons des deux mousses dans une étuve de séchage pendant 24 heures à une température de 120 °C.

Le tableau I suivant donne les résultats obtenus.

TABLEAU I

*Échantillon 1 (mousse classique
préparée sans mono-ricinoléate d'aluminium)*

	Dimension initiale	Dimension après essai	Augmen- tation de la dimension
	cm	cm	cm
Longueur.....	25,0	27,8	2,8
Largeur.....	14,4	16,0	1,0

*Échantillon 2 (mousse rigide suivant l'invention
contenant du mono-ricinoléate d'aluminium)*

	Dimension initiale	Dimension après essai	Augmen- tation de la dimension
	cm	cm	cm
Longueur.....	25,0	25,9	0,9
Largeur.....	14,4	14,9	0,5

On obtient des résultats favorables comparables quant à la stabilité dimensionnelle lorsqu'on utilise du citrate de baryum ou du dipalmitate d'aluminium monobasique pour stabiliser les dimensions à la place du mono-ricinoléate d'aluminium.

Exemple 3 :

a. On dissout 21,3 g de tartrate de zinc dans 300 millilitres d'eau à 50 °C. On ajoute à cette solution, en agitant vigoureusement, une solution de 17,2 g du sel sodique du dichlorure d'acide cyanurique dans 200 millilitres d'eau et 5,3 g de carbonate de sodium et on agite la solution ainsi obtenue à 50 °C pendant 2 heures. On ajoute audit mélange 250 g d'un triol ayant un poids moléculaire de 3 000 et un indice d'hydroxyle de 56 et on ajoute de nouveau 6 g de carbonate de sodium. On agite vigoureusement le mélange ainsi obtenu pendant 45 minutes à 90 °C. On reprend le sel formé dans 250 millilitres de xylène et on sèche la solution de xylène et on chasse le xylène par distillation sous pression réduite;

b. Pour préparer une mousse flexible de polyuréthane, on mélange 170 g d'un polyol (poids moléculaire de 3 500) avec 40 g du sel obtenu suivant le paragraphe (a) et on les fait réagir avec :

- 0,4 g de N-méthylmorpholine;
- 0,3 g de tétraméthylbutanediamine;
- 2,2 g d'un additif aux silicones;
- 7,0 g d'eau; et
- 0,7 g d'octoate stanneux.

On ajoute à ce mélange 80 g de diisocyanate de toluène et on fait mousser le mélange ainsi

obtenu pour former une mousse de polyuréthane flexible.

Cette mousse flexible présente une capacité de support de charge qui est de 24,9 % supérieure à celle d'une mousse flexible classique correspondante préparée sans l'additif (a).

On peut également obtenir une mousse présentant une grande capacité de support de charge si on utilise un polyester ramifié modifié d'acide adipique, d'acide phtalique et d'un triol (le polyester ayant une viscosité de 700 à 1 200 centipoises à 75 °C et un indice d'hydroxyle compris entre 300 et 350), à la place du polyol sus-mentionné.

On peut préparer un sel de fer et d'un acide polyhydroxycarboxylique approprié en mettant en contact dans le toluène utilisé comme milieu réactionnel un sel ferrique basique d'acide monochloroacétique avec le produit réactionnel d'un polyol et du méthylate de sodium. On peut aussi préparer des polyuréthanes ayant des dimensions stables avec ce stabilisant.

Exemple 4. — En utilisant les sels de magnésium de l'acide trihydroxypalmitique (acide 8,9,15-trihydroxy - pentadécane - 1 - carboxylique) comme savon métallique, on prépare une mousse rigide en dissolvant 7 g du trihydroxypalmitate de magnésium, en agitant à 70 °C, dans 64 parties «d'Hexol» ayant un indice d'hydroxyle de 450. On refroidit le mélange et on ajoute ensuite:

- 16 parties d'un polyglycol polyfonctionnel;
 - 20 parties de « Quadrol »;
 - 2 parties d'un additif aux silicones;
 - 2 parties d'une tétraméthylguanidine;
 - 2 parties de 1,4 - diazabicyclo - 2,2,2 - octane (« Dabco »);
 - 0,3 partie de dilaurate de dibuthyl-étain; et
 - 132 parties de polyméthylène-poly(isocyanate de phényle),
- et on fait mousser le mélange ainsi obtenu par le procédé à un seul stade pour obtenir une mousse rigide stabilisée.

RÉSUMÉ

A. Polyuréthanes ayant des dimensions stables, caractérisés en ce qu'ils contiennent de 0,05 à 5,0 %, par rapport à la teneur en polyol, d'un savon métallique d'un acide hydroxycarboxylique aliphatique ou de 0,05 à 30 %, par rapport à la teneur en polyol, d'un savon métallique d'un acide polyhydroxy-carboxylique, dans lequel le métal est choisi parmi le magnésium, le titane, le manganèse, le plomb, le fer, le chrome, le zinc, le cobalt, le nickel, le cuivre, le cadmium, le zirconium et le bismuth.

B. Mousses de polyuréthanes stabilisées caractérisées par les points suivants séparément ou en combinaisons :

- 1° On les prépare en faisant réagir un polyol

avec un isocyanate et on ajoute un savon métallique, comme indiqué dans le paragraphe A, au polyol ou au prépolymère;

2° Le composant métallique du savon métallique est l'aluminium, le calcium ou le magnésium;

3° L'acide hydroxycarboxylique est l'acide hydroxystéarique;

4° Ladite mousse de polyuréthane stabilisée contient de 0,5 à 1,0 % d'hydroxystéarate de calcium.

Société dite :

UNION CARBIDE CORPORATION

Par procuration .

SIMONNOT & RINUT